

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl. 2:

C 08 L 33/10

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 10 M 1/28

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 27 26 461 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 26 461

21

Aktenzeichen:

P 27 26 461.5

22

Anmeldetag:

11. 6. 77

43

Offenlegungstag:

22. 12. 77



50

Unionspriorität:

32 33 31

14. 6. 76 USA 696150

14. 6. 76 USA 696151

14. 6. 76 USA 696152

54

Bezeichnung:

Mischpolymerisatkomplex und denselben enthaltende
Schmierölformulierung

71

Anmelder:

Texaco Development Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

24

Vertreter:

Schupfner, G., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., Pat.-Ass., 2000 Hamburg

72

Erfinder:

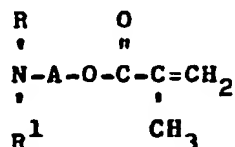
Yamamoto, Roy Isamu, Wappinger Falls;
Morduchowitz, Abraham, Monsey, N.Y.;
Crawford, Wheeler Conrad, Houston Tex.;
Cusano, Carmen Michael, Poughkeepsie, N.Y. (V.St.A.)

2726461

P a t e n t a n s p r ü c h e

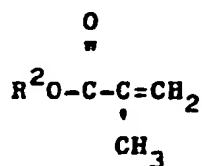
1. Mischpolymerisatkomplex, hergestellt durch Mischpolymerisation von monomeren Methacrylsäureestern mit Dialkylaminoalkyl-methacrylaten und/oder Dialkylaminoalkyl-methacrylamid, ggf. in Gegenwart eines Lösungsmittels, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Mischpolymerisat ein Molekulargewicht von 5×10^4 bis 10^6 besitzt und durch Mischpolymerisation eines Monomerengemischs von

a) 1 - 10 Gew.-% eines Dialkylaminoalkyl-methacrylats oder -methacrylamids von der Formel



in der X eine -O- oder eine -NH- Gruppe, R und R¹-Alkylgruppen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und A eine Alkandiylgruppe mit 1 - 5 Kohlenstoffatomen bedeuten,

b) 15 - 30 Gew.-% eines Alkylmethacrylats von der Formel

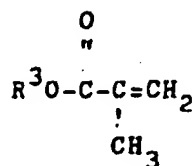


in der R² eine Alkylgruppe mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen darstellt,

...

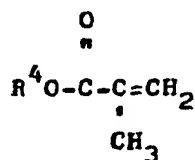
709851/1132

c) 40 - 60 Gew.-% eines Alkylmethacrylats von der Formel



in der R^3 eine Alkylgruppe mit 10 - 14 Kohlenstoffatomen darstellt, und

d) 15 - 30 Gew.-% eines Alkylmethacrylats von der Formel



in der R^4 eine Alkylgruppe mit 16 - 20 Kohlenstoffatomen darstellt,

in Gegenwart von entweder einem flüssigen Alkylbenzol mit einem Molekulargewicht von 100 - 5000 oder einem flüssigen Polymerisat aus einem Alken-1 mit 3 - 12 Kohlenstoffatomen sowie einem Molekulargewicht von 200 - 10.000 in einem Gewichtsverhältnis von Monomergemisch zu dem komplexbildenden flüssigen Kohlenwasserstoff von 4 : 1 bis 2 : 3 hergestellt ist.

2. Mischpolymerisatkomplex nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß er entweder aus N,N-Dimethylaminoäthyl-, N,N-Diäthylaminoäthyl-, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diäthylaminopropyl-methacrylat oder aus N,N-Dimethylaminoäthyl-, N,N-Dimethylaminopropyl-, N,N-Diäthylaminobutyl-methacrylamid oder Gemischen solcher Methacrylamid-Derivate als Monomerbestandteil a) hergestellt ist.

...

3. Mischpolymerisatkomplex nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß er aus Methyl-, Butyl- oder Hexylestern der Methacrylsäure als Monomerbestandteil b) hergestellt ist.
4. Mischpolymerisatkomplex nach einem der Ansprüche 1 - 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß er aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecylestern der Methacrylsäure oder Gemischen solcher Methacrylate als Monomerbestandteil c) hergestellt ist.
5. Mischpolymerisatkomplex nach einem der Ansprüche 1 - 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß er aus Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylmethacrylat oder ihren Gemischen als Monomerbestandteil d) hergestellt ist.
6. Mischpolymerisatkomplex nach einem der Ansprüche 1 - 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß er aus Polypropen, Polydecen-1 oder Polyocten-1 als komplexbildendem flüssigem Kohlenwasserstoff hergestellt ist.
7. Schmierölformulierung, bestehend aus schmierwirksamem Mineralöl und Mischpolymerisaten von Methacrylsäureestern und ihren Derivaten sowie ggf. weiteren üblichen Additiven, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie 10 - 95 Gew.-% Mineralöl und 0,1 - 90 Gew.-% des Mischpolymerisatkomplexes nach den Ansprüchen 1 - 6 enthält.
8. Schmierölformulierung nach Anspruch 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie 0,1 - 10 Gew.-% des Mischpolymerisatkomplexes enthält.
9. Schmierölformulierung nach Anspruch 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie 10 - 90 Gew.-% des Mischpolymerisatkomplexes enthält.

...

709851/1132



DR. GERHARD SCHUPFNER
PATENTASSESSOR
IM HAUSE DEUTSCHE TEXACO AG

4

Überseering 40
2000 Hamburg 60
Telefon (040) 63 75 27 26
Fernschreiber 02 17005

2726461

Hamburg, 08.06.77
726-ak

T 77004

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION
135 East 42nd Street
New York, N.Y. 10017
U.S.A.

Mischpolymerisatkomplex und denselben
enthaltende Schmierölformulierung

709851/1132

Mischpolymerisate von Acryl- und vor allem Methacrylsäureestern und ihren Derivaten werden bekanntlich in großem Umfang hergestellt und als Zusatzstoffe oder Additive in Schmierölen verwendet. Solche Additive dienen dazu, den im Kurbelgehäuse oder im automatischen Getriebe von Kraftfahrzeugmotoren verwendeten Schmierölen bessere Gebrauchseigenschaften zu verleihen und die Änderung ihrer Viskosität mit der Temperatur herabzusetzen. Schmieröle sollen durch Zusatz solcher Additive bekanntlich ihre Viskosität bei hohen Betriebstemperaturen möglichst beibehalten, bei tiefer Temperatur aber noch hinreichend fließfähig sein. Diese Abhängigkeit der Viskosität eines Schmieröls von der Temperatur wird durch seinen Viskositätsindex (VI) wiedergegeben. Je kleiner diese Abhängigkeit ist, um so höher ist der VI eines Schmieröls. Die Mischpolymerisat-Additive werden wegen ihres Einflusses auf die Viskositätseigenschaften des Schmieröls auch als "VI-Verbesserungsmittel" oder "Verdickungsmittel" bezeichnet.

Moderne Motoren und Automatikgetriebe stellen an ihr Schmieröl infolge verschärfter Umweltschutzgesetze ständig steigende Anforderungen, die Additive mit Mehrzweckseigenschaften verlangen, damit die Mengen der erforderlichen Additive in Grenzen zu halten sind. Eine bekannte Klasse von Additiven, die diesen Erfordernissen genügen, besteht aus Mischpolymerisaten von Dialkylaminoalkyl-methacrylaten oder -methacrylamiden mit aus Gemischen von $C_1 - C_6$ -, $C_{10} - C_{14}$ - und $C_{16} - C_{20}$ -Alkylestern der Methacrylsäure, wobei diese Mischpolymerisate Molekulargewichte zwischen 5×10^4 und 10^6 besitzen. Diese Mischpolymerisate von Methacrylaten und Derivaten der Methacrylsäure verleihen den Schmierölen für Kurbelgehäuse und Automatikgetriebe von Kraftfahrzeugmotoren nicht nur erhöhten Viskositätsindex, sondern außerdem verbesserte Reinigungswirkung ("dispersancy") und Oxidationsschutzwirkung. Der Bestandteil dieser Additive, der zur erhöhten Reinigungs- und Oxidationsschutzwirkung am meisten beiträgt, ist das Dialkylaminoalkyl-methacrylat oder -methacrylamid und die Verbesserung dieser Eigenschaften ist im allgemeinen dem Gehalt des Schmieröls oder Additivs an diesem

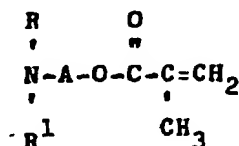
...

709851/1132

Bestandteil proportional. Da jedoch dieser besonders wertvolle Bestandteil ziemlich teuer ist, stellt sich ständig die Aufgabe, Dialkylaminoalkyl-methacrylate oder -methacrylamide enthaltende Mischpolymerisate mit erhöhter Reinigungs- und Oxidationsschutzwirkung zu schaffen, ohne jedoch den Gehalt an diesem Bestandteil anzuheben, oder die Herstellung der Mischpolymerisate so zu verbessern, daß ihr Gehalt an diesem Bestandteil sogar gesenkt werden kann, ohne daß die Reinigungs- bzw. Oxidationsschutzeigenschaften entsprechend zurückgingen.

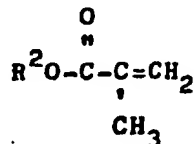
Gegenstand der Erfindung ist ein Mischpolymerisatkomplex, hergestellt durch Mischpolymerisation von monomeren Methacrylsäureestern mit Dialkylaminoalkyl-methacrylaten und/oder Dialkylaminoalkyl-methacrylamid, ggf. in Gegenwart eines Löschungsmittels, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Mischpolymerisat ein Molekulargewicht von 5×10^4 bis 10^6 besitzt und durch Mischpolymerisation eines Monomerengemischs von

- a) 1 - 10 Gew.-% eines Dialkylaminoalkyl-methacrylats oder -methacrylamids von der Formel



in der X eine -O- oder eine -NH- Gruppe, R und R¹-Alkylgruppen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und A eine Alkandiylgruppe mit 1 - 5 Kohlenstoffatomen bedeuten,

- b) 15 - 30 Gew.-% eines Alkylmethacrylats von der Formel

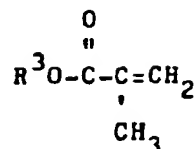


in der R² eine Alkylgruppe mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen darstellt,

709851/1132

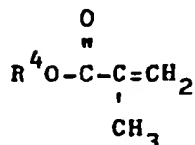
...

c) 40 - 60 Gew.-% eines Alkylmethacrylats von der Formel



in der R^3 eine Alkylgruppe mit 10 - 14 Kohlenstoffatomen darstellt, und

d) 15 - 30 Gew.-% eines Alkylmethacrylats von der Formel



in der R^4 eine Alkylgruppe mit 16 - 20 Kohlenstoffatomen darstellt,

in Gegenwart von entweder einem flüssigen Alkylbenzol mit einem Molekulargewicht von 100 - 5.000 oder einem flüssigen Polymerisat aus einem Alken-1 mit 3 - 12 Kohlenstoffatomen sowie einem Molekulargewicht von 200 - 10.000 in einem Gewichtsverhältnis von Monomergemisch zu dem komplexbildenden flüssigen Kohlenwasserstoff von 4 : 1 bis 2 : 3 hergestellt ist.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Schmierölformulierung, bestehend aus schmierwirksamem Mineralöl und Mischpolymerisaten von Methacrylsäureestern und ihren Derivaten sowie ggf. weiteren üblichen Additiven, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie 10 - 95 Gew.-% Mineralöl und 0,1 - 90 Gew.-% des Mischpolymerisatkomplexes enthält.

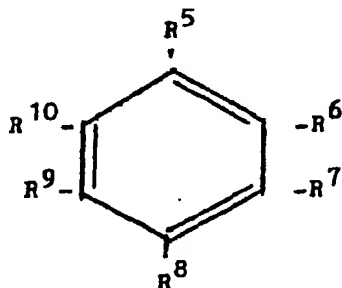
In diesem erfindungsgemäßen Komplex hat das Mischpolymerisat eine Intrinsic-Viskosität (in Benzol bei 77 °C) von 0,1 - 2,5,

...

709851/1132

vorzugsweise 0,3 - 0,8, und ein Molekulargewicht (Membranosmometrie) von 50.000 - 10^6 , vorzugsweise 100.000 - 300.000.

Der komplexbildende Kohlenwasserstoff kann entweder ein flüssiges Alken-1-polymerisat mit einem Molekulargewicht von 200 (Dampfdruckosmometrie) bis 10.000 (Membranosmometrie) sein, das sich durch Polymerisation eines Alkens-1 mit 3 - 12 Kohlenstoffatomen, wie Propen, Hexen-1, Octen-1, Decen-1 oder Dodecen-1, erhalten läßt, oder ein flüssiges Alkylbenzol mit einem Molekulargewicht von 100 - 5.000 sein. Unter der Bezeichnung "Alkylbenzol" werden Kohlenwasserstoffe verstanden, die je Molekül wenigstens eine Alkylgruppe enthalten und der Formel



entsprechen, in der R^5 eine Alkylgruppe, R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} Wasserstoff oder eine Alkylgruppe bedeuten und $R^5 - R^{10}$ ggf. insgesamt 1 - 300 Kohlenstoffatome enthalten.

Beispiele für Alkylbenzole, die der vorstehenden Formel entsprechen, sind Kohlenwasserstoffe, in denen R^5 eine 2-Äthylhexyl-Gruppe, R^8 eine $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{100}$ Gruppe und R^6 , R^7 , R^9 und R^{10} Wasserstoff darstellen oder in denen R^5 und R^6 Isodecyl-Gruppen, R^{10} eine Octadecyl-Gruppe und R^7 , R^8 und R^9 Wasserstoff sind, oder solche, in denen R^5 eine $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{50}$ Gruppe sowie R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} Wasserstoff sind oder schließlich solche, in denen R^5 eine Eicosyl-Gruppe, R^7 eine $\text{CH}_3(\text{CH}_2-\text{CH})_{20}$ Gruppe und R^6 , R^8 , CH_3

R^9 und R^{10} Wasserstoff bedeuten. Ein geeignetes Alkylbenzol ist ein Dialkylbenzol-Gemisch, das ein durchschnittliches Molekular-

gewicht von etwa 350 - 550, insbesondere etwa 405 besitzt und unter dem geschützten Handelsnamen "CONOCO DN-600" vertrieben wird.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Mischpolymerisatkomplexes kann nach einem der bekannten Polymerisations- bzw. Mischpolymerisationsverfahren erfolgen, mit der Abweichung, daß die Mischpolymerisation des Monomergemischs in Gegenwart des komplexbildenden flüssigen Kohlenwasserstoffs und in einem Gewichtsverhältnis des Monomergemischs zu dem komplexbildenden Kohlenwasserstoff von 4 : 1 bis 2 : 3, vorzugsweise etwa 2 : 1 erfolgt. Die genannten Monomeren und das komplexbildende flüssige Polyolefin oder Alkylbenzol werden in solchen Anteilen in ein Polymerisationsgefäß gegeben, das der erhaltene Mischpolymerisatkomplex die vorstehend genannte Zusammensetzung aufweist. Die Mischpolymerisation kann bei einer Temperatur von etwa 50 - 100 °C und in Gegenwart von 0,05 bis 0,4 Gew.-% eines üblichen, freie Radikale bildenden Katalysators, etwa Azobisisobutyronitril, und 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Umsetzungsgemisch, eines üblichen Kettenübertragungsmittels, etwa Dodecylmercaptan durchgeführt werden. Diese Polymerisation wird solange fortgesetzt, bis alle Monomeren verbraucht sind, was normalerweise durch einen konstanten Brechungsindex angezeigt wird. Falls dabei der gewünschte Polymerisationsgrad nicht erreicht wird, kann zusätzlicher Katalysator in den vorstehend genannten Anteilen zugesetzt werden. Es ist zweckmäßig, diese Polymerisation unter Rühren, in Gegenwart einer inerten Atmosphäre, etwa unter Stickstoff, und mit mehrfachem, d. h. zwei- bis fünfmaligem, Zusatz von Katalysator durchzuführen. Ferner ist es zweckmäßig, bei der zweiten oder einer späteren Zugabe von Polymerisationskatalysator ein Verschnittöl zuzusetzen, und zwar üblicherweise in einem Anteil bis zu 250 Gew.-% vom Umsetzungsgemisch.

Es ist bisher nicht genau bekannt, weshalb der erfindungsgemäße Mischpolymerisatkomplex die erhöhte Reinigungs- und Oxidationsschutzwirkung besitzt, die in den Beispielen noch belegt werden

...

wird. Man kann annehmen, daß der komplexbildende flüssige Kohlenwasserstoff mit dem Methacrylat-Mischpolymerisat "assoziiert" wird und dadurch die Löslichkeit des Polymethacrylats in dem Öl erhöht, was eine verstärkte Suspendierung von Schwebstoffteilchen und oxidiertem Material in dem Öl ermöglicht. Dieser "Lösungsmittelleffekt" des flüssigen Kohlenwasserstoffs kann als eine Komplexbildung zwischen dem Mischpolymerisat und dem flüssigen Kohlenwasserstoff oder als eine Wirkung des flüssigen Kohlenwasserstoffs als Hilfslösungsmittel für das Mischpolymerisat betrachtet werden.

Zur Herstellung der Mischpolymerisate in diesem Komplex können als Dialkylaminoalkyl-Methacrylate das N,N-Diäthylaminoäthyl-, N,N-Dimethylaminopropyl-, N,N-Diäthylaminopropylmethacrylat sowie ihre Gemische eingesetzt werden.

Beispiele für geeignete Methacrylamide sind N,N-Dimethylaminopropyl-, N,N-Diäthylaminoäthyl-, N,N-Dimethylaminobutylmethacrylamid sowie ihre Gemische.

Als C₁-C₆-Alkylmethacrylate können Methyl-, Butyl-, Hexylmethacrylate und ihre Gemische eingesetzt werden.

Beispiele für die C₁₀-C₁₄-Alkylmethacrylate sind Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecylmethacrylat und ihre Gemische.

Beispiele der C₁₆-C₂₀-Alkylmethacrylate sind Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylmethacrylat und ihre Gemische.

Beispiele für komplexbildende Kohlenwasserstoffe sind ein Polypropylen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 800 (osmometrisch bestimmt); ein Poly-(Decen-1) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 580; ein Poly-(Hexen-1) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht

...

von 5.000; ein Poly-(Octen-1) mit einem mittleren Molekulargewicht von 1.000 sowie ein Poly-(Dodecen-1) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1.800.

Die schmierwirksamen Mineralölfraktionen, die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischpolymerisatkomplexe oder Schmierölformulierungen verwendet werden können, können aus naphthen-, paraffin- und gemischtbasischen Mineralölen stammen und sollen eine Viskosität (bei 37,8 °C) von 35 bis 1.000 SUS (Saybolt Universal Seconds) besitzen.

Wenn die erfindungsgemäßen Schmierölformulierungen zu einer Verwendung in automatischen Schaltgetrieben bestimmt sind (ATF-Flüssigkeiten), sollen sie 0,1 - 10, vorzugsweise 1,25 - 2,25 Gew.-% der Mischpolymerisatkomplexe sowie 85 - 95 Gew.-% eines Grundschnmieröls, das zweckmäßig eine Viskosität von 40 - 150, insbesondere 50 - 125 SUS bei 37,8 °C besitzt, enthalten, wobei der Rest dieser ATF-Flüssigkeiten aus den hierfür üblichen Additiven besteht, d. h. zusätzliche Detergier-Dispergiermittel, Rostschutzstoffe, weitere Antioxidantien und Reibungs-Modifikatoren. Beispiele für solche zusätzlichen Additive sind in der US-PS 3 640 872 beschrieben. Die gebrauchsfertigen Schmierölformulierungen nach der Erfindung, die besonders geeignet sind für das Kurbelgehäuse von Verbrennungskraftmaschinen, sollen 75 - 95 Gew.-% eines Grundschnmieröls, vorzugsweise mit einer Viskosität von 95 - 150 SUS bei 37,8 °C, und 0,1 - 10 Gew.-% des Mischpolymerisatkomplexes enthalten, wobei der Rest aus in Schmierölen üblichen Additiven besteht, wie zusätzlichen Detergiermitteln, Oxidationsinhibitoren, Korrosionsschutzmitteln und Entschäumern. Additive dieser Art sind z. B. beschrieben in den US-PSen 3 087 956; 3 549 534 und 3 537 966.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Produkte.

...

Beispiel 1

Ein 4-l-Harzkessel, versehen mit einem Stickstoff-Einleitungsrohr, Rührer, Heiz- und Kühleinrichtung, Thermistor und Thermoelement, wurde mit den folgenden Einsatzstoffen beschickt:

<u>Einsatzstoffe</u>	<u>Menge, g</u>
Dimethylaminoäthylmethacrylat	10
Butylmethacrylat (BMA)	240
"Neodol 25L"-Methacrylat	575
"Alfol 1620 SP"-Methacrylat	175
Poly(decen-1) (MG. 580)	500
Dodecylmercaptan	0.5

Das Umsetzungsgemisch wurde 20 Min. lang unter Rühren mit Stickstoff gespült, sodann auf 83 °C erwärmt und mit 2 g Azobisisobutyronitril versetzt. In Abständen von 30 Min. wurden dem Umsetzungsgemisch periodisch Proben entnommen und deren Brechungsindex bei 54 °C bestimmt. Sobald der Brechungsindex konstant blieb, wurden weitere 0,75 g Azobisisobutyronitril sowie 1.130 g Mineralöl mit einer Viskosität von 41 SUS bei 37,8 °C zugesetzt, und das Rühren wurde bei 83 °C Kesseltemperatur fortgesetzt. Nach 1 h Rühren wurden nochmals 0,7 g Azobisisobutyronitril hinzugefügt und die Polymerisation 1 h fortgesetzt. Dann wurde die Temperatur auf 100 °C für 1 h erhöht. Das erhaltene Produkt bestand aus einer 57Gew.-%igen Lösung in Schmieröl des Mischpolymerisatkomplexes. In diesem Komplex betrug das Gewichtsverhältnis von Mischpolymerisat: Poly-(Decen-1) 2 : 1, und der Mischpolymerisat-Bestandteil hatte ein Molekulargewicht von etwa $1,8 \times 10^5$.

Die in der vorstehenden Tabelle der Einsatzstoffe mit ihren geschützten Handelsnamen bezeichneten Bestandteile bestanden aus technischen Alkanolgemischen mit folgender Zusammensetzung:

...

709851/1132

Annähernde Homologen-
verteilung, Gew.-%

"Neodol 25L"

Leichter als C ₁₂ OH	4
C ₁₂ OH	24
C ₁₃ OH	24
C ₁₄ OH	24
C ₁₅ OH	15
C ₁₆ OH	2

"Alfol 1620 SP"

C ₁₄ OH und leichter	4
C ₁₆ OH	55
C ₁₈ OH	27
C ₂₀ OH	9

Das eingesetzte Poly-(Decen-1) hatte die folgenden Eigenschaften:

Spez. Gewicht, g/ml (bei 15,6 °C)	0.8331
Pour Point, °C	-51,1
Kinem. Viskosität, cSt	
bei 37,8 °C	45.2
bei 98,9 °C	8.19
Flammpunkt, COC, °C	227
Bromzahl	9.1
Molekulargewicht (Dampfphasen-Osmometrie)	580

...

709851/1132

Beispiel 2

Die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur wurde mit den folgenden Einsatzstoffen beschickt:

<u>Einsatzstoffe</u>	<u>Mengen, g</u>
Dimethylaminoäthylmethacrylat	40
Butylmethacrylat (BMA)	210
"Neodol 25L"-Methacrylat	575
"Alfol 1620 SP"-Methacrylat	175
Polypropylen (MG. 800)	500
Dodecylmercaptan	0.5

Das Gemisch dieser Einsatzstoffe wurde 20 Min. mit Stickstoff unter Rühren gespült, dann auf 83 °C erwärmt und mit 2,0 g Azobisisobutyronitril versetzt. Nachdem der bei 54 °C gemessene Brechungsindex konstant bleibt, wurden weitere 0,5 g Azobisisobutyronitril und 1.130 g eines Mineralöls mit der Viskosität von 41 SUS bei 37,8 °C zugesetzt. Das Rühren wurde für 1 h bei 83 °C und eine weitere Stunde bei 100 °C fortgesetzt. Das erhaltene Produkt bestand aus einer 57-Gew.-%igen Schmieröllösung des Mischpolymerisatkomplexes, in dem das Gewichtsverhältnis der Bestandteile demjenigen des Einsatzgemischs entsprach. In diesem Komplex betrug das Gewichtsverhältnis von Mischpolymerisat: Polypropylen 2 : 1, und das Mischpolymerisat hatte ein Molekulargewicht von etwa $1,8 \times 10^5$.

Beispiel 3

Die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur wurde mit den folgenden Einsatzstoffen beschickt:

<u>Einsatzstoffe</u>	<u>Mengen, g</u>
Dimethylaminoäthylmethacrylat	40
Butylmethacrylat (BMA)	210
"Neodol 25L"-Methacrylat	575
"Alfol 1620 SP"-Methacrylat	175
Polypropylen (MG. 800)	500
Dodecylmercaptan	0.55

Wiederum wurde das Gemisch der Einsatzstoffe 20 Min. mit Stickstoff unter Rühren gespült, dann auf 83 °C erwärmt und mit 2,0 g Azobisisobutyronitril versetzt. Nachdem der Brechungsindex konstant war, wurden weitere 0,5 g Azobisisobutyronitril sowie 940 g Mineralöl mit einer Viskosität von 102 SUS bei 37,8 °C zugesetzt. Es wurde noch eine Stunde bei 83 °C und eine weitere Stunde bei 100 °C gerührt. Das Produkt bestand aus einer 61-Gew.-%igen Schmieröllösung eines Mischpolymerisatkomplexes, dessen Gewichtsverhältnisse der Bestandteile demjenigen der Einsatzstoffe entsprach. In diesem Komplex betrug das Gewichtsverhältnis von Mischpolymerisat: Polypropylen 2 : 1, und das Mischpolymerisat hatte ein Molekulargewicht von etwa $1,8 \times 10^5$.

Beispiel 4

Dieses Beispiel erläutert die verbesserten Oxidationsschutz- und Reinigungswirkungen des erfindungsgemäßen Mischpolymerisatkomplexes.

Es wurden zwei ATF-Flüssigkeiten hergestellt, nämlich eine ATF-Flüssigkeit "A", die eine Schmieröllösung des nach Beispiel 1 hergestellten Polymethacrylat/Polydecen-Mischpolymerisatkomplexes (VI-Verbesserer A) enthielt. Eine ATF-Vergleichsflüssigkeit "B" bestand aus einer Schmieröllösung eines Vergleichsmischpolymerisats, das unter den Bedingungen von Beispiel 1 hergestellt worden war, wobei jedoch das Polydecen durch ein Mineralöl ersetzt wurde und dessen Mischpolymerisat aus einem monomeren Gemisch von Dimethylaminoäthylmethacrylat, Butylmethacrylat, "Neodol 25L"- und "Alfol 1620 SP"-methacrylat im Gewichtsverhältnis von 4:21:50:25 bestand (VI-Verbesserer B). Die Molekulargewichte der Mischpolymerisate in der erfindungsgemäßen ATF-Flüssigkeit "A" und der Vergleichsflüssigkeit "B" waren im wesentlichen gleich.

Die Zusammensetzung der verglichenen ATF-Flüssigkeiten A und B war folgende:

...

709851/1132

+) 47 Gew.-% Bor/Polyalkenylsuccinimid-Reaktionsprodukt, 8 Gew.-% Zinkmethylisobutylcarbinoldithiophosphat, 3 Gew.-% Phenyl-~~O~~-naphthylamin, 42 Gew.-% Mineralöl.

+++) 41 Gew.-% reines Polymethacrylat in Mineralöl.

ERGEBNISSE DES MERC-O-MATIC OXIDATIONSTESTS

Inspektionsbenotung

• • •

709851/1132

Wie aus diesen Ergebnissen hervorgeht, sind die Oxidationsschutzeigenschaften der ATF-Flüssigkeit A, die den erfindungsgemäßen Methacrylat/Polydecen-Komplex der Erfindung enthält, wesentlich besser als die der Vergleichsflüssigkeit B, die ein in Öl hergestelltes Vergleichs-Polymethacrylat enthielt. Dieser Befund wird dadurch unterstrichen, daß der Testlauf für die ATF-Flüssigkeit A unter schärferen Bedingungen, nämlich über 300 h, durchgeführt wurde, wogegen der Testlauf für die Vergleichsflüssigkeit B lediglich 283 h dauerte. Außerdem enthielt die Vergleichsflüssigkeit B mehr Polymethacrylat und das in B verwendete Mischpolymerisat enthielt 4 x mehr an oxidations-schützendem Aminomethacrylat als die ATF-Flüssigkeit A.

Beispiel 5

Auch dieses Beispiel veranschaulicht die überlegene Oxidationsschutz- und Reinigungswirkung der erfindungsgemäßen Mischpolymerisatkomplexe und zeigt darüber hinaus, daß diese verbesserte Wirkung sich durch bloßes Vermischen eines Polymethacrylats und eines flüssigen Polyalkens nicht erreichen läßt.

Drei voll formulierte ATF-Flüssigkeiten C, D und E wurden im "Ford-Aluminiumbecher-Test" untersucht, der die Oxidationsschutz- und Reinigungswirkungen mißt. Die Flüssigkeiten C, D und E waren im wesentlichen identisch und unterschieden sich lediglich im Polymethacrylat-VI-Verbesserer. Formulierung C enthielt einen erfindungsgemäßen VI-Verbesserer (C), bestehend aus einer Schmieröllösung eines nach Beispiel 1 im Gewichtsverhältnis Dimethylaminoäthylmethacrylat : Butylmethacrylat : "Neodol 25L"-Methacrylat : "Alfol 1620 SP"-Methacrylat von 1:24:57,5:17,5 hergestelltem Mischpolymerisatkomplexes in Polydecen. Die Vergleichs-Formulierung D enthielt ein nach Beispiel 4 aus den vorstehenden Monomeren im Gewichtsverhältnis 4:21:50:25 hergestelltes Vergleichs-Polymethacrylat (D). Die Vergleichsflüssigkeit E enthielt einen VI-Verbesserer (E), der nach Beispiel 1 mit der Abweichung hergestellt worden war, daß die Polymerisation der Methacrylat-Monomeren in Gegenwart eines Mineral-

...

schmieröls, nicht aber von Polydecen, durchgeführt wurde und erst nach dem Ende der Mischpolymerisation Polydecen zum Produkt zugesetzt wurde. Das Gemisch enthielt die eingesetzten Methacrylate im Gewichtsverhältnis von 1:24:57,5:17,5 und hatte ein Polymethacrylat : Polydecen-Gewichtsverhältnis von 2 : 1. In den drei verglichenen ATF-Flüssigkeiten besaßen die reinen Polymethacrylate im wesentlichen dasselbe Molekulargewicht.

Die Durchführung des "Ford-Aluminiumbecher-Tests" wird im "Applied Research Report ARM 65-19" vom 15. September 1965, der Ford Motor Company sowie in der Veröffentlichung Nr. 670023 der Society of Automotive Engineer's vom Januar 1967 beschrieben.

Bedingungen und Ergebnisse dieses Tests gehen aus der folgenden Tabelle hervor:

"FORD-ALUMINIUMBECHER-TEST"

<u>Zusammensetzung der ATF-Flüssigkeiten, Gew.-%</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Mineralöl (100 SUS bei 37,8 °C)	89,5	89,5	89,5
ATF-Additivgemisch ⁺)	5,5	5,5	5,5
Roter Farbstoff, ppm	128	128	128
Polymethacrylat- VI-Verbesserer	5,0(C) ⁺⁺)	5,0(D) ⁺⁺)	5,0(E) ⁺⁺)

Testergebnis (304 h)

Benotung	8,6	8,7	7,3
Kin. Viskos. cSt bei 37,8 °C	99,0	299,4	109,0
bei 98,9 °C	18,86	47,5	20,8
Gesamtsäurezahl (GSZ)	6,12	6,68	6,46
Pentan-Unlösliches %	0,22	0,60	0,36

...

709851/1132

- +) 47 Gew.-% Bor/Polyalkenylsuccinimid-Reaktionsprodukt, 8 Gew.-% Zinkmethylisobutylcarbinoldithiophosphat, 3 Gew.-% Phenyl- α -naphthylamin, 42 Gew.-% Mineralöl.
- ++) (C) = 38 Gew.-% reines Polymethacrylat in Öl-Polydecen-Gemisch.
(D) = 41 Gew.-% reines Polymethacrylat in Öl.
(E) 57 Gew.-% Polymethacrylat-Polydecen-gemisch in Öl.

Wie diese Ergebnisse, besonders die Benotung und die Gesamtsäurezahlen zeigen, besitzt bei einem äquivalenten Gehalt an Dimethylaminoäthylmethacrylat der erfindungsgemäße Mischpolymerisatkomplex C wesentlich bessere Wirkung als Detergier-/Dispergier- und Oxidationsschutzmittel als die Mischpolymerisate D und E.

Beispiel 6

In diesem Beispiel wurden drei Polymethacrylat-VI-Verbesserer im "Turbohydromatic Oxidation Test" untersucht. Dieser Test ist in der "Dexron II Automatic Transmission Fluid Specification GM 6137-M", vom Juli 1973 der General Motors Corp. beschrieben.

Getestet wurde ein VI-Verbesserer, der hier mit "F" bezeichnet ist und aus einem nach Beispiel 2 hergestellten Komplex aus Polymethacrylat-Mischpolymerisat und Polypropylen bestand. Getestet wurde ferner ein Vergleichs-VI-Verbesserer G, hergestellt nach Beispiel 2 mit der Abweichung, daß das komplexbildende Polypropylen durch ein Mineralöl mit einer Viskosität von 143 SUS (bei 37,8 °C) ersetzt wurde. Ein weiterer Vergleichs-VI-Verbesserer H entsprach dem VI-Verbesserer G, war jedoch nach der Herstellung mit flüssigem Polypropylen in einem Gewichtsverhältnis von reinem Polymethacrylat : Polypropylen von 2 : 1 verdünnt worden, ohne daß eine Komplexbildung herbeigeführt wurde. In den drei verglichenen VI-Verbesserern hatten die

...

Polymethacrylat-Bestandteile im wesentlichen dasselbe Molekulargewicht.

Wie die folgende Tabelle zeigt, hatten die drei verglichenen ATF-Flüssigkeiten F, G und H die gleiche Zusammensetzung und unterschieden sich lediglich in dem als VI-Verbesserer zugesetzten Polymethacrylat, das in den ATF-Formulierungen F, G und H in einem Anteil von jeweils 38 Gew.-% enthalten war.

<u>Zusammensetzung, Vol.-%</u>	<u>ATF-Formulierung</u>		
	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>
Mineralöl (100 SUS bei 37,8 °C)	88,8	88,8	88,8
ATF-Additivgemisch	8,0	8,0	8,0
Roter Farbstoff, ppm	128	128	128
Polymethacrylat-VI-Verbesserer	3,2 ⁺)	3,2 ⁺⁺)	3,2 ⁺⁺⁺)

+) 57 Gew.-%ige Schmieröllösung des Mischpolymerisatkomplexes von Beispiel 2.

++) 38 Gew.-%ige Schmieröllösung eines nach Beispiel 2, jedoch ohne Polypropylen hergestellten Mischpolymerisats. (Vergleich)

+++) 57 Gew.-%ige Schmieröllösung eines im Gewichtsverhältnis 2 : 1 hergestellten Gemischs des Vergleichs-Mischpolymerisats nach Beispiel 2 mit Polypropen. (Vergleich)

Mit diesen ATF-Flüssigkeiten wurden folgende Meßwerte erhalten:

<u>ATF-Flüssigt. Nr.</u>	<u>Schlamm- note (Note 100 = sauber)</u>	<u>Leck- note</u>	<u>Füllmenge in Ver- sorgungs-Kopplung- gehäuse, %</u>	<u>Viskos. anstieg, %</u>	<u>GSZ- Anstieg</u>
F	98	99	0	10	4,9
G	80	89	24	17	8,0
H	92	98	7	45	5,0

...

709851/1132

Wie diese Werte zeigen, wies die Flüssigkeit F, die das erfindungsgemäß zusammengesetzte Polymethacrylat enthielt, bessere Schlammbildungs- und Lackbildungsbenotung und geringere Gesamtsäurezahl (GSZ) sowie verringerten Viskositätsanstieg gegenüber den Vergleichsflüssigkeiten G und H auf, was eine erhöhte Oxidationsschutz- und Reinigungswirkung des erfindungsgemäßen Mischpolymerisatkomplexes belegte. Aus den Werten für die Vergleichsflüssigkeit H geht hervor, daß das komplexbildende Polyalken während der Mischpolymerisation anwesend sein muß, damit die besten Ergebnisse erhalten werden.

...

709851/1132

Beispiel 7

Auch dieses Beispiel soll die verbesserte Oxidationsschutzwirkung der erfindungsgemäßen Polymethacrylat-VE-Verbesserer veranschaulichen.

Untersucht wurden der nach Beispiel 2 hergestellte erfindungsgemäße Mischpolymerisatkomplex, der hier als VI-Verbesserer J bezeichnet ist, und zum Vergleich ein Polymethacrylat von äquivalentem Molekulargewicht, ebenfalls nach Beispiel 2 hergestellt, jedoch unter Ersatz des dort eingesetzten komplexbildenden Polypropylens durch ein Mineralöl. Dieses Vergleichsmischpolymerisat wird als VI-Verbesserer K bezeichnet.

Unter Verwendung dieser Verbesserer J und K wurden zwei voll formulierte ATF-Flüssigkeiten von folgender Zusammensetzung hergestellt:

	<u>J</u>	<u>K</u>
<u>Zusammensetzung, Vol.-%</u>		
Mineralöl (100 SUS bei 37,8 °C)	91,8	91,8
ATF-Additivpaket	5,0	5,0
Roter Farbstoff, ppm	128	128
Polymethacrylat -	3,2 ⁺⁾	3,2 ⁺⁺⁾
VI-Verbesserer		

⁺⁾ 57 Gew.-%ige Schmieröllösung des Mischpolymerisatkomplexes nach Beisp. 2.
(38 Gew.-% Mischpolymerisat)

⁺⁺⁾ 38 Gew.-%ige Schmieröllösung eines nach Beispiel 2, jedoch ohne komplexbildendes Polyalken, hergestellten Vergleichsmischpolymerisats.

...

Die Untersuchung dieser Formulierungen in dem in Beispiel 6 beschriebenen Turbohydramatic Cycling Test ergab folgende Werte:

TURBOHYDRAMATIC CYCLING TEST

<u>ATF-Flüssigkeit</u>	<u>Reibungsbegrenzte Lebensdauer, h</u>
<u>Nr</u>	
K	233 (Mittelwert)
J	311

Wie aus diesem Test hervorgeht, war die den erfindungsgemäßen Mischpolymerisatkomplex enthaltende Flüssigkeit J der Vergleichsflüssigkeit K hinsichtlich der reibungsbegrenzten Lebensdauer überlegen.

Beispiel 8

Dieses Beispiel erläutert einen synergistischen Effekt eines 2-Gew.-% Dimethylaminoäthylmethacrylat enthaltenden erfindungsgemäßen Mischpolymerisatkomplexes. Diese verbesserte Reinigungswirkung kann nicht erhalten werden, wenn man entweder das komplexbildende Polyalken allein verwendet oder den Gehalt an monomerem Dispergiermittel herabsetzt.

Die Dispergierwirkung von VI-Verbesserern wurde auf folgende Weise untersucht:

Nach der in Beispiel 3 beschriebenen Arbeitsweise wurden die erfindungsgemäßen Komplexe L und M hergestellt. Komplex L wurde in einem Gewichtsverhältnis von Dimethylaminoäthylmethacrylat: Butylmethacrylat:Neodol 25L-:Alfol 1620 SP-Methacrylat von 4:21:57,5:17,5 hergestellt, wobei der Komplex ein Mischpolymerisat:Polypropylen-Gewichtsverhältnis von 2:1 besaß. Der Komplex M wurde ebenso wie L, jedoch in Gewichtsverhältnissen der Monomeren von 2:23:57,5:17,5 hergestellt. Bei den zum Vergleich herangezogenen Mischpolymerisaten N und O betrugen diese Gewichtsverhältnisse 4:21:57,5:17,5 bzw. 2:23:57,5, und sie

...

wurden nach Beispiel 3, jedoch in Mineralöl anstelle des komplexbildenden Polypropylens hergestellt. Alle verglichenen Mischpolymerisate hatten im wesentlichen das gleiche Molekulargewicht (ca. $1,5 \times 10^5$).

Aus den vorstehenden Mischpolymerisaten wurden 4 Motorölformulierungen (mit der gleichen Bezeichnung) hergestellt, die folgende Zusammensetzung hatten:

<u>Zusammensetzung, Gew.-%</u>	<u>Motoröl-Formulierung Nr.</u>			
	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>
Mineralöl (136 SUS bei 37,8 °C)	84.83		ebenso	
Zinkdialkyldithiophosphat	1.34		"	
Äthyl-substituiertes Mono- und Dinonyldiphenylamin	0.35		"	
Überalkalisiertes Calciumsulfonat	1.53		"	
Äthylen-Propylen-Copolymerisat	7.70		"	
Entschäumer	150 ppm		"	
Polymethacrylat-VI-Verbesserer (Schmieröllösung)	4.25		"	

Die vorstehenden Formulierungen wurden im "Bench VC Test", der die Trübung mißt, untersucht. Je niedriger die unten angegebenen Trübungswerte sind, umso höher ist das Dispergiervermögen des Schmieröls. Der Test wurde folgendermaßen durchgeführt:

Genau abgemessene Raumteile des untersuchten Öls, eines synthetischen Durchblaseprodukts und eines Mineralöl-Verdünnungsmittels wurden in einer Flasche miteinander vermischt. Die Flasche wurde dann auf einer Schüttelmaschine befestigt und vier Stunden bei 138 °C geschüttelt. Die Probe wurde sodann mit weiterem Mineralöl verdünnt, auf Raumtemperatur abgekühlt, und ihr Trübungswert wurde mit einem "Lumetron-Turbidimeter", das mit einem 700 mμ-Filter versehen war, gemessen.

Das synthetische Durchblaseprodukt bestand aus einer Kohlenwasserstofffraktion, die unter bestimmten Bedingungen oxydiert worden war. Dieses Material soll die Oxydationsprodukte simulieren, die ihren Weg an den Kolbenringen vorbei in das Kurbelgehäuse von Motoren finden.

Diese Trübungstests ergaben folgende Befunde:

<u>Formulierung</u>	<u>"BVCT"-Ergebnisse bei (Gew.-%) Mischpolymerisat</u>			
<u>Nr.</u>	<u>(4,25)</u>	<u>(3,0)</u>	<u>(2,0)</u>	<u>(1,0)</u>
L	3,0	7,5	28,0	34
M	3,0	3,5	7,0	31,5
N	8	10	24	45
O	3,5	4,0	28,0	41,0

Wie die Tabelle zeigt, war das Verhalten der den erfindungsgemäßen Komplex M enthaltenden Flüssigkeit wesentlich besser als das der Vergleichsflüssigkeiten N und O.

Beispiel 9

Dieses Beispiel sowie die Beispiele 10 bis 12 erläutern die Herstellung eines Dialkylaminoalkyl-methacrylamid enthaltenden Mischpolymerisatkomplexes.

Der in Beispiel 1 beschriebene 4 l-Harzkessel wurde mit einem Gemisch folgender Einsatzstoffe beschickt:

<u>Einsatzstoffe</u>	<u>Menge, g</u>
Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMAPMAD)	40
Butylmethacrylat (BMA)	210
"Neodol 25L"-Methacrylat (NMA)	575
"Alfol 1620 SP"-Methacrylat (AMA)	175
Polypropylen (MG. 800)	500
Dodecylmercaptan	0.4

...

Das Gemisch wurde 20 Min. unter Rühren mit Stickstoff gespült, sodann auf 83 °C erwärmt und mit 2 g Azobisisobutyronitril (AIBN) versetzt. Nachdem der Brechungsindex konstant war, wurden weitere 0,5 g AIBN sowie 1130 g eines Mineralöls mit einer Viskosität von 41 SUS bei 37,8 °C zugesetzt. Das Rühren des Umsetzungsgemischs wurde noch eine Stunde bei 83 °C und eine Stunde bei 100 °C fortgesetzt. Das erhaltene Produkt bestand aus einer 57-Gew.-%igen Schmieröllösung des Mischpolymerisats der Einsatzstoffe im Komplex mit dem Polypropylen (MG. ca. 800). In diesem Komplex betrug das Gewichtsverhältnis von Mischpolymerisat: Polypropylen 2:1, und das Mischpolymerisat hatte ein Molekulargewicht von etwa $1,8 \times 10^5$ und lag in einer Konzentration von 38 Gew.-% Mischpolymerisat vor.

Beispiel 10

Das Beispiel 9 wurde mit den Abweichungen wiederholt, daß die Mengen der eingesetzten Stoffe verändert und der AIBN-Katalysator bei 83 °C in drei Portionen zugesetzt wurde, wobei jeder Zusatz stattfand, nachdem der Brechungsindex konstant geworden war. Das eingesetzte Gemisch hatte folgende Zusammensetzung:

<u>Einsatzstoffe</u>	<u>Menge, g</u>
DMA PMAD	32
BMA	168
NMA	432
AMA	168
Polypropylen (MG. 800)	400
Dodecylmercaptan	0,16
AIBN	1,6+0,4+0,4
Mineralöl (41 SUS bei 37,8 °C)	1468

Als Produkt erhalten wurde eine 45-Gew.-%ige Schmieröllösung des im Verhältnis der monomeren Einsatzstoffe erhaltenen Mischpolymerisats im Komplex mit dem Polypropylen.

...

Im Komplex betrug das Gewichtsverhältnis von Mischpolymerisat: Polypropylen 2:1, und das Mischpolymerisat hatte ein Molekulargewicht von etwa $1,8 \times 10^5$, wobei seine Konzentration im Produkt 30 Gew.-% betrug.

Beispiel 11

Das Beispiel 9 wurde mit den folgenden Einsatzstoffen wiederholt:

<u>Einsatzstoffe</u>	<u>Menge, g</u>
DMAPMAD	24
BMA	176
NMA	432
AMA	168
Polypropylen (MG. 800)	400
Dodecylmercaptan	0,16
AIBN	2,0+0,5
Mineralöl (41 SUS bei 37,8 °C)	1468

Erhalten wurde eine 45-Gew.-%ige Schmieröllösung des Mischpolymerisatkomplexes. Sein Gewichtsverhältnis Mischpolymerisat: Polypropylen betrug 2:1, und das Mischpolymerisat hatte ein Molekulargewicht von etwa $1,8 \times 10^5$ und lag in einer Konzentration von 30 Gew.-% vor.

Beispiel 12

Das Beispiel 9 wurde mit dem folgenden Gemisch wiederholt:

<u>Einsatzstoffe</u>	<u>Menge, g</u>
DMAPMAD	16
BMA	184
NMA	432
AMA	168
Polypropylen (MG. ca. 800)	400
Dodecylmercaptan	0,16
AIBN	2,0+0,5
Mineralöl (41 SUS bei 37,8 °C)	1468

...

Das Produkt bestand aus einer 45-Gew.-%igen Schmieröllösung des Mischpolymerisatkomplexes. Das Mischpolymerisat hatte ein Molekulargewicht von etwa $1,8 \times 10^5$ und lag in einer Konzentration von 30 Gew.-% vor.

Beispiele 13 und 14

Diese Beispiele erläutern die Herstellung von zum Vergleich herangezogenen Polymethacrylaten.

Die Herstellung desselben folgte dem Beispiel 9 mit der Abweichung, daß das Polypropylen durch ein Mineralöl von 145 SUS bei $37,8^\circ\text{C}$ ersetzt war. Das Gemisch hatte folgende Zusammensetzung:

<u>Einsatzstoffe</u>	<u>Beispiel 13 g</u>	<u>Beispiel 14 g</u>
DMAPMAD	40	30
BMA	210	220
NMA	575	
AMA	175	
Mineralöl (145 SUS bei $37,8^\circ\text{C}$)	500	
Dodecylmercaptan	0,4	
AIBN	2,0+0,5+0,5	
Mineralöl (41 SUS bei $37,8^\circ\text{C}$)	1130	

Als Produkt wurde in den Beispielen 13 und 14 jeweils eine 38-Gew.-%ige Schmieröllösung des den Einsatzstoffen entsprechenden Mischpolymerisats, das ein Molekulargewicht von etwa $1,8 \times 10^5$ besaß, erhalten.

Beispiel 15

Die in den Beispielen 9 bis 12 und den Vergleichsbeispielen 13 und 14 hergestellten Mischpolymerisate wurden anhand des in Beispiel 6 beschriebenen "Turbohydramatic Oxidation Test" auf ihre Oxydationsschutz- und Reinigungswirkung hin untersucht.

Diesem Test wurden sechs voll formulierte ATF-Flüssigkeiten unterworfen, die untereinander mit Ausnahme des Mischpolymerisats völlig gleich waren. Diese Formulierungen hatten folgende Zusammensetzung:

TEST-FORMULIERUNGEN Nr.						
<u>Zusammensetzung, Vol. %</u>	<u>P</u>	<u>Q</u>	<u>R</u>	<u>S</u>	<u>T</u>	<u>U</u>
Mineralöl (~100 SUS bei 37,8 °C				88,8		
• Additivpaket ⁺)				8,0		
Roter Farbstoff, ppm				128		
Produkt von Beispiel						
9	3,2	-	-	-	-	-
10	-	3,2	-	-	-	-
11	-	-	3,2	-	-	-
12	-	-	-	3,2	-	-
13	-	-	-	-	3,2	-
14	-	-	-	-	-	3,2

⁺) 23-Gew.-% Bor/Polyisobutenylsuccinimid-Umsetzungsprodukt; 14-Gew.-% Phthalat Ester (hauptsächlich Diisohexylphthalat; 5-Gew.-% Dioctyldiphenylamin; 5-Gew.-% mit Carbonat überalkalisiertes Magnesium-Erdölsulfonat; 3-Gew.-% Zink-Di-(Isobutyl/Isoamyl)-Dithiophosphat; 2-Gew.-% phosphorsulfurierte Terpene; 1-Gew.-% 2,5-Bis-(Octyldithio)-Thiadiazol; 1-Gew.-% Polyisobutylen und 46-Gew.-% Mineralöl.

Die Ergebnisse dieses Tests waren folgende:

...

**"TURBOHYDRAMATIC OXIDATION
TEST"**

Formulierung Nr.	Schlamm- note 100	Lack- note = sauber	Füllmenge in vorderem Kupplungs- gehäuse, %	Pentan- Unlösliches, %
P	99,1	96,5	0	0,07
Q	98,3	96,9	0	0,14
R	97,9	98,2	1	0,87
S	96,2	96,2	0	3,95
T	95,5	89,3	1	0,04
U	98	98	0	1,35

Wie aus diesen Werten ersichtlich ist, zeigten diejenigen ATF-Formulierungen, in denen erfindungsgemäße Mischpolymerisatkomplexe enthalten waren, allgemein verbesserte Schlamm- und Lackbildungsnoten als die Vergleichsformulierungen mit äquivalentem Stickstoff- und Polymethacrylatgehalt.

Beispiel 16

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung eines Mischpolymerisatkomplexes aus Polymethacrylat und Alkylbenzol.

Als Alkylbenzol wurde ein Dialkylbenzol eingesetzt, das unter dem geschützten Handelsnamen "CONOCO DN 600" vertrieben wird und folgende typische Eigenschaften hatte:

Eigenschaften

Kin. Viskos., cSt bei 37,8 °C	29,1
bei 98,9 °C	5,05
Pourpoint, °C	-54
Brookfield-Viskos., cP bei -40 °C	8270
Spezif. Gewicht, g/ml (15,6 °C)	0,8630
Molekulargewicht	405

...

709851/1132

2726461

In einem 1-l-Harzkessel, der mit einem Stickstoff-Einleitungsrohr, Rührer, Heiz- und Kühleinrichtung, Thermistor und Thermo-
element ausgerüstet war, wurden eingegeben:

<u>Einsatzstoffe</u>	<u>Menge, g</u>
Dimethylaminoethylmethacrylat	2
Butylmethacrylat	48
"Neodol 25L"-Methacrylat	115
"Alfol 1620 SP"-Methacrylat	35
"Conoco DN 600"-Alkylbenzol	100
1-Dodecanthiol	0,08

Das Gemisch wurde 20 Min. unter Rühren mit Stickstoff gespült, dann auf 83 °C erwärmt und mit 0,4 g Azobisisobutyronitril versetzt. In Abständen von 30 Min. wurden dem Umsetzungsgemisch Proben entnommen und deren Brechungsindex untersucht. Nach etwa 3 h, als der Brechungsindex konstant blieb, wurden weitere 0,15 g Azobisisobutyronitril und 226 g eines Mineralöls mit 41 SUS bei 37,8 °C zugegeben und das Rühren bei ca. 85 °C fortgesetzt. Nach 1 h wurde die Temperatur auf 100 °C erhöht und eine weitere Stunde beibehalten. Als Produkt wurde eine 57-Gew.-%ige Schmieröllösung des Mischpolymerisatkomplexes erhalten, wobei das Mischpolymerisat im Verhältnis der monomeren Einsatzstoffe zusammengesetzt war. In diesem Komplex betrug das Gewichtsverhältnis Mischpolymerisat: Alkylbenzol 2 : 1, und das Mischpolymerisat besaß eine Intrinsic-Viskosität von 0,8 bei 25 °C in Benzol, was einem Molekulargewicht von $1,8 \times 10^5$ entspricht.

Beispiel 17

In diesem Beispiel wurde die Oxidationsschutz- und Reinigungswirkung des nach Beispiel 16 hergestellten Mischpolymerisatkomplexes untersucht.

...

709851/1132

In dem "Ford-Aluminiumbecher-Test", der in Beispiel 5 beschrieben ist, wurden zwei voll formulierte ATF-Flüssigkeiten A und B geprüft. Beide Flüssigkeiten waren identisch und unterschieden lediglich in dem Polymethacrylat, das als VI-Verbesserer zugesetzt war. Die Flüssigkeit A enthielt das Produkt von Beispiel 16 als eine 57-Gew.-%ige Schmieröllösung (mit 38 Gew.-% des Mischpolymerisats). Die Vergleichsflüssigkeit B enthielt eine 41-Gew.-%ige Schmieröllösung eines Mischpolymerisats, das aus den gleichen Einsatzstoffen im Gewichtsverhältnis von 4:21:50:25 nach Beispiel 16 hergestellt worden war, jedoch in Gegenwart eines Schmieröls anstelle des in Beispiel 16 verwendeten Alkylbenzols.

Der Vergleich beider Formulierungen erbrachte folgendes Ergebnis:

"FORD-ALUMINIUMBECHER-TEST"

Zusammensetzung der
Flüssigkt., Gew.-%

	<u>A</u>	<u>B</u>
Mineralschmieröl (100 SUS bei 37,8 °C)	89,5	89,5
Additivgemisch ⁺)	5,5	5,5
VI-Verbesserer	5,0	5,0
Roter Farbstoff, ppm	128	128

Frischölwerte

Kin. Visk., cSt bei 37,8 °C	33,9	41,2
bei 98,9 °C	6,52	8,11
Brookfield-Visk., cP (-40 °C)	27,000	33,200
Gesamtsäurezahl (GSZ)	0,86	1,10

...

709851/1132

<u>Endwerte</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
Benotung (10=sauber)	9,0	8,7
Kin. Visk., cSt bei 37,8 °C	111,0	299,4
bei 98,9 °C	21,1	47,5
GSZ	6,67	6,68
Pentan-Unlösliches, %	0,07	0,60

+) 47 Gew.-% Bor/Polyalkenylsuccinimid-Reaktionsprodukt, 8 Gew.-% Zinkmethylisobutylcarbinyldithiophosphat, 3 Gew.-% Phenyl- α -naphthylamin, 42 Gew.-% Mineralöl.

Wie man an der Benotung im vorstehend wiedergegebenen Test ablesen kann, besaß die den erfindungsgemäßen Komplex enthaltende Flüssigkeit A wesentlich stärkere Reinigungswirkung. Außerdem war ihre Oxidationsbeständigkeit höher, wie man aus dem Unterschied der kinematischen Viskositäten von frischem und getestetem Öl ersieht, d. h., der Viskositätsanstieg ist bei der den erfindungsgemäßen Komplex enthaltenden Formulierung A wesentlich geringer als bei der Vergleichsformulierung B.